

# Szénszállal és szén nanocsővel erősített polimer kompozitok húzási tulajdonságainak szálkötegcella-elméleten alapuló modellezése

## Modeling of the tensile behavior of carbon fiber and carbon nanotube reinforced polymer composites by the fiber bundle cells method

HORVÁTH Aurél<sup>1</sup> MSc hallgató, VAS László Mihály<sup>1</sup> címzetes egyetemi tanár, PETRÉNY Roland<sup>1</sup> PhD hallgató, Dr. MÉSZÁROS László<sup>1,2</sup> egyetemi docens

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: [meszaros@pt.bme.hu](mailto:meszaros@pt.bme.hu), [www.pt.bme.hu](http://www.pt.bme.hu)

<sup>2</sup>MTA-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: [meszaros@pt.bme.hu](mailto:meszaros@pt.bme.hu), [www.pt.bme.hu/kutato](http://www.pt.bme.hu/kutato)

### Abstract

*Polylactic acid (PLA) is one of today's most popular biopolymers; its monomer can be produced by fermentation of renewable sources such as corn, cellulose, and other polysaccharide-containing materials. For its widespread application, its mechanical properties are needed to be modified according to the field of application. One way to do this is to produce PLA matrix composites using carbon fiber and carbon nanotubes [1]. For practical applications, it is necessary to describe the material behavior using material structure models [2, 3]. A novel tool for this is a model based on the so-called fiber bundle cell theory. Therefore we modeled the relationship between the microstructure and mechanical properties of nanocomposite and hybrid composites and the structure of the composites using fiber bundle theory. Based on the model parameters, it can be said that the model describes well the behavior of composite materials.*

### Kivonat

*A politejsav (PLA) napjaink egyik legnépszerűbb biopolimere, amelynek monomerje előállítható olyan megújuló, növényi alapú anyagok erjesztésével, mint pl. kukorica, cellulóz és egyéb poliszacharid tartalmú alapanyagok. Széleskörű alkalmazásához képesnek kell lenniük mechanikai tulajdonságainak módosítására az alkalmazási területnek megfelelően. Ennek egyik módja PLA mátrixú kompozitok előállítása, szénszál és szén nanocső felhasználásával [1]. A gyakorlati alkalmazásokhoz az anyag viselkedésének leírása szükséges, anyagszerkezeti modellek segítségével [2, 3]. Ennek a modellezésnek egy újszerű eszköze az úgynevezett szálkötegcella elméleten alapuló modell. Ezért az általunk előállított hibridkompozit minták mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolatot és a kompozitok szerkezetét szálkötegcella elmélet segítségével modelleztük. A modellparaméterek alapján elmondható, hogy a megalkotott modell jól jellemzi a vizsgált kompozitok viselkedését.*

**Kulcsszavak:** politejsav, kompozit, szén nanocső, szénszál, szálkötegcella elmélet

## 1. BEVEZETÉS

A szén nanocső, bár kiváló szilárdsági és vezetési tulajdonságainak köszönhetően csúcstechnológiás alkalmazása is lehetséges, pozitív hatásainak kifejtését gátolja jelentős aggregációs hajlama. Ennek során az egyes nanocsövek a köztük fellépő kölcsönhatás, továbbá mechanikus összefonódások és áthurkolódások révén összetömörülnek, aggregátumokat képezve ezzel. A polimer mátrixú nanokompozitok gyártása során fellépő nyíróerők nem mindig képesek ezeket az aggregátumokat felbontani, és így egyenletesen elosztatni.

Az így megmaradó aggregátumok akadályozzák a CNT-t erősítő hatásának kifejtésében, továbbá hibahelyekként, repedések kiindulási pontjaiként működnek ([1], [2], [3]).

A CNT-k elosztatását elősegíthetjük mikroméretű szálas erősítőanyag, pl. szénszál (CF) hozzáadásával [4]. A szénszál jelenlétének köszönhetően nagyobb nyírás ébred a kompaundálás majd fröccsöntés során, csökkentve ezzel a maradó aggregátumok számát és méretét. A nanocsövek egyenes elosztatása révén immáron felerősödnek pozitív hatásai, a szénszál pedig további jelentős erősítő hatást visz a rendszerbe, tovább növelve ezzel a kompozit szilárdságát. Így mivel már a CNT és a CF együttesen vannak jelen a mátrixban, hibridkompozitról beszélhetünk [5].

A hatékonyan elosztatott nanocsövek a mikroméretű erősítőanyagnál nagyobb felületen érintkeznek a mátrixanyaggal. Ekkor mikroszinten a mátrix és az erősítőanyag között egy háromdimenziós határfázis alakul ki, amelynek térfogata az egész kompozit térfogatához képest is számottevő lehet, így befolyásolja annak tulajdonságait. A határfázis mikroszerkezete a nanocsövektől és a polimer mátrixétól is különbözik, szilárdsága pedig meghaladja a mátrixét. A nanorészecskék körül kialakuló határfázis tehát további erősítésként szolgál a kompozitban ([6], [7]).

A mikro- és nanoméretű erősítőanyagok körül kialakuló határfázis teljesen amorf mátrixanyag esetén gátolt mozgású molekulák alkotta rideg amorf fázisból (RAF) áll. Ez a rideg amorf fázis a részben kristályos mátrixanyag krisztallitjai körül is kialakul. A mátrixanyag fennmaradó térfogatát mobil amorf fázis (MAF) alkotja [8]. A kompozit fázisszerkezete annak makroszkópikus mechanikai tulajdonságait is jelentősen befolyásolja. A kettő közötti kapcsolat feltárható szálköteg-modell alkalmazásával.

A szálkötegcella-elmélet [9] azon alapszik, hogy idealizált szálkötegek, szálkötegcellák soros és párhuzamos kapcsolása és súlyozása révén képesek vagyunk az anyag viselkedését leíró anyagmodellt felállítani. Erre lehetőségünk van a négy alap szálkötegcella segítségével. Ezek mindegyikére igaz, hogy a szálak tökéletesen hajlékonyak, általában lineárisan rugalmasak, szakadási nyúlásuk, húzóerevségük, geometriai és helyzeti tulajdonságaik azonban véletlenszerűek ([10], [11]).

A párhuzamosan kapcsolt szálköteg-cellák más-más húzási tulajdonságokkal rendelkeznek, és külön-külön megfeleltethetők a kompozit egy-egy szerkezeti egységének. Az általunk felállított modell esetében az eredő húzóerő folyamata az alábbi alakra egyszerűsíthető ([11], [12], [13]):

$$f_{mért}(u) \approx f_{modell}(u) = \sum_{i=1}^n p_i f_i(u) = \sum_{i=1}^n p_i k_i(u) R_i(u) \quad (1)$$

ahol  $u$  a vezérelt kötegnyúlás, a kötegek száma  $i=1 \dots n$ ,  $0 \leq p_i \leq 1$  ( $\sum p_i = 1$ ) az  $i$ -edik köteg súlya,  $f_i(u)$  a húzóerő-függvénye,  $k_i(u)$  a húzókarakterisztikája,  $R_i(u)$  pedig a megbízhatósági függvénye.

$$k_i(u) = a_i(1 - e^{-b_i u}) + c_i u \quad (2)$$

$$R_i(u) = 1 - Q_i(u) \quad (3)$$

A (2) egyenletben „ $a$ ” paraméter a húzóerő görbe felfutó szakaszának karakterisztikáját befolyásolja. Amennyiben  $a < 0$  a görbe konvex,  $a = 0$  esetén lineáris,  $a > 0$  esetén konkáv. A  $b$  paraméter a görbe felfutó szakaszának a görbületét,  $c$  a meredekségét befolyásolja ([12], [13]). A (3) -ban a  $Q_i(u)$  a szálak szakítónyúlásának az eloszlásfüggvénye az  $i$ -edik kötegtben.

## 2. ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

A szálköteg-modell alkalmazásához szükség van a modellezni kívánt anyagok szakítóvizsgálatára, és az abból nyert szakítógörbékre. Ehhez először a vizsgálni kívánt nano- és hibridkompozit próbatesteket állítottuk elő. Az alkalmazott PLA granulátum szárítását követően extruder segítségével kompaundálást végeztünk a kívánt erősítőanyag-tartalom szerint (1. táblázat). A zsinórtermék granulálást és ismételt szárítást követően elvégeztük a szabványos próbatestek fröccsöntését. A gyártási folyamatot részletesen taglaljuk a 2021-ben megrendezett XXIX. Nemzetközi Gépészeti Konferencián közölt munkánkban [14].

CNT [tömeg%]	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	,25	,5	,75	,00		,25	,5	,75	,00
CF [tömeg%]	0	0	0	0	3	3	3	3	3
					0	0	0	0	0

1. Táblázat: A kompozit minták erősítőanyag-tartalma

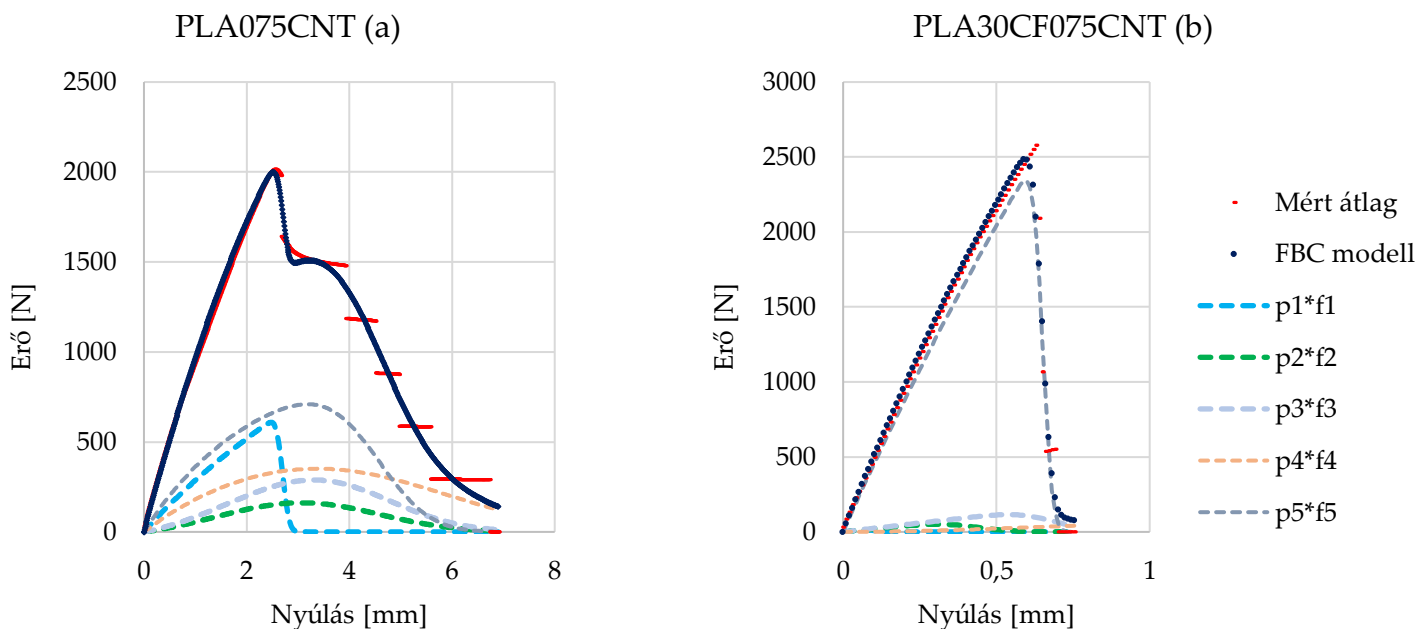
A próbatestek szakítóvizsgálatát két különböző gépen végeztük az erősítőanyag-tartalomtól függően. Az 1. táblázatban jelölt 1.-5. módon erősített nanokompozitokhoz egy Zwick Z005, míg a 6.- 10. hibridkompozitokhoz egy Zwick Z020 típusú szakítógépet használtunk. A mérési paraméterek mindkét esetben megegyeztek. A méréseket satus kialakítású befogással, 2 mm/perces szakítósebességgel végeztük, mintánként öt-öt darab próbatestet szakítottunk el.

### 3. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A szálköteg-modell alkalmazásakor első lépésben az egyes nano- és hibridkompozit minták átlagolt szakítógörbéjére való görbeillesztés volt a cél. A minél nagyobb pontosság érdekében minden esetben öt nemlineáris szálköteget (K1,...,K5) alkalmaztam, amelyek a RAF-t, MAF-t, CF-t, CNT-t, és a maradó aggregátumokat reprezentálják.

A CNT-s nanokompozitok esetében a görbeillesztés alapján megfigyelhető, hogy míg a húzószilárdságot jellemzően az egyes (K1), a K2 és K3 köteg befolyásolja, addig a tönkremenetelt leginkább K4 és K5 írja le (1(a). ábra). K1 szilárdságnövelő hatását szemlélve, felismerhető a RAF-ból álló határfázis viselkedése. Míg kisebb CNT tartalom esetén diszperzió egyenletesebb, ezzel kihasználva az erősítőanyag és határfázisa hatását, nagyobb CNT tartalom felett a maradó aggregátumok hibahely mivolta válik dominánssá. Ezen tulajdonság megfigyelhető a tönkremenetelt nagyrészt leíró K4 és K5 kötegekben, amelyek ezáltal a különböző méretű és szerkezetű, mátrixanyaggal kitöltött vagy kitöltetlen aggregátumok hatását modellezzik.

A hibridkompozitok esetében látszik, hogy a szakítógörbét leginkább a K5, kis mértékben a K3 köteg határozta meg (1(b). ábra). Figyelembe véve, hogy a görbék felfutó szakaszát és a szakítószilárdságát K5 egyaránt döntően befolyásolja, ez a köteg a nagy mennyiségű erősítőanyag körül kialakuló határfázissal egyeztethető össze, ami itt megegyezik a rideg amorf fázissal.



1. ábra: Az illesztett FBC modell és annak komponensei PLA0,75CNT (a), PLA30CF0,75CNT (b) esetén

### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során PLA mátrixú szén nanocsővel és szénszállal erősített nano- és hibridkompozitok húzási tulajdonságait modelleztük szálköteg-elmélet segítségével. A szálköteg-modellezést a kompozit minták átlagolt szakítógörbéjére történő görbeillesztéssel végeztük, öt darab nemlineáris köteg segítségével. Ezt követően vizsgáltuk az egyes kötegek által leírt várható húzóerő görbék karakterisztikáját.

Az egyes kötegek várható húzógörbéinek tanulmányozása alapján elmondható, hogy a megalkotott modell jól jellemzi a CNT-vel erősített nano- és hibridkompozitok viselkedését, vagyis az erősítés hatására kialakuló határfázis, és a maradó aggregátumok hatásait és tulajdonságait.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával, valamint az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. Horváth Aurél konferencia részvételét a BME Gépészmérnöki Kar NTP-HHTDK-21-0051 pályázata támogatta.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Szakács, H.; Varga, Cs.; Nagy, R.: Polimerek mérés technikája; Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ;
- [2] Chazot, C. A. C.; Hart, A. J.: Understanding and control of interactions between carbon nanotubes and polymers for manufacturing of high-performance composite materials. *Composites Science and Technology*, 183, 107795 (2019). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107795>.
- [3] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 49, no. 4, pp. 89–112, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002>.
- [4] Gamze Karşli, N.; Yesil, S.; Aytac, A.: Effect of hybrid carbon nanotube/short glass fiber reinforcement on the properties of polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 63, 154–160 (2014). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.006>.
- [5] Mészáros, L.; Gonda, B.: A bazaltszál és a montmorillonite jelenlétének hatása a politejsav termomechanikai tulajdonságaira. *Polimerek*, VI. évfoly, 285–289 (2018).
- [6] Pramanik, C.; Nepal, D.; Nathanson, M.; Gissinger, J. R.; Garley, A.; Berry, R. J.; Davijani, A.; Kumar, S.; Heinz, H.: Molecular engineering of interphases in polymer/carbon nanotube composites to reach the limits of mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 166, 86–94 (2018). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.013>.
- [7] DeArmitt, C.: 23 -Functional Fillers for Plastics. In *Plastics Design Library*; Kutz, M. B. T.-A. P. E. H. (Second E., Ed.; William Andrew Publishing, (2017); pp. 517–532 ISBN 978-0-323-39040-8.
- [8] Sivadas, B. O.; Ashcroft, I.; Khlobystov, A. N.; Goodridge, R. D.: Laser sintering of polymer nanocomposites. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, (2021). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.07.003>.
- [9] Vas, L. M.: Idealizált statisztikus szálköteg-cellák és alkalmazásuk; GlobeEdit, OmniScriptum GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Deutschland; Beau Bassin, Mauritius; ISBN ISBN 978-620-2-48604-0.
- [10] Vas, L. M.; Tamás, P.; Halász, M.; Göktepe, F.: Fiber-bundle cells model of composites. In *Achen-Dresden International Textile Conference*; Achen, (2011); pp. 1–10
- [11] Vas, L. M.; Rácz, Z.: Modeling and Testing the Fracture Process of Impregnated Carbon-fiber Roving Specimens During Bending: Part I –Fiber Bundle Model. *Journal of Composite Materials*, 38, 1757–1785 (2004). <http://doi:10.1177/0021998304044767>.
- [12] Virág, Á. D.; Kara, Y.; Vas, L. M.; Molnár, K.: Single Polymer Composites Made of Melt-blown PP Mats and the Modelling of the Uniaxial Tensile Behaviour by the Fibre BundleCells Method. *Fibers and Polymers*, (2021). <http://doi:10.1007/s12221-021-0038-6>.
- [13] Vas, L. M.; Kocsis, Z.; Czigány, T.; Tamás, P.; Romhány, G.: Novel evaluation method of acoustic emission data based on statistical fiber bundle cells. *Journal of Composite Materials*, 53, 2429–2446 (2019). <http://doi:10.1177/0021998319826666>.
- [14] Horváth, A. , Petrény, R. and Mészáros, L.: Elektromosan vezetőképes politejsav-mátrixú hibridkompozit fejlesztése: Development of an electrically conductive polylactic acid hybrid composite. *Nemzetközi Gépészeti Konferencia – OGÉT*, 29, (Apr. 2021), 114–117.